

11000 U.S. PTO
09/963872
09/25/01



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2001년 제 35727 호
Application Number PATENT-2001-0035727

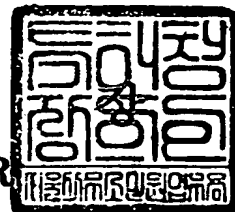
출원년월일 : 2001년 06월 22일
Date of Application JUN 22, 2001

출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.

2001 년 09 월 20 일

특 허 청

COMMISSIONER





919980001340



10111010000000000000

방식 심사 란	담	당	심	사	관

【서류명】 특허출원서

【권리구분】 특허

【수신처】 특허청장

【제출일자】 2001.06.22

【발명의 국문명칭】 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법

【발명의 영문명칭】 A METHOD OF PREPARING A POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR A
LITHIUM SECONDARY BATTERY

【출원인】

【명칭】 삼성에스디아이 주식회사

【출원인코드】 1-1998-001805-8

【대리인】

【성명】 김은진

【대리인코드】 9-1998-000134-0

【포괄위임등록번호】 2000-041944-2

【대리인】

【성명】 김원호

【대리인코드】 9-1998-000023-8

【포괄위임등록번호】 1999-065833-7

【발명자】

【성명의 국문표기】 권호진

【성명의 영문표기】 KWEON,HO JIN

【주민등록번호】 640516-1047719

【우편번호】 330-160

【주소】 충청남도 천안시 신부동 동아태조아파트 101동 1102호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 서준원

【성명의 영문표기】 SUH, JOON WON

【주민등록번호】 691007-1011416

【우편번호】 330-090

【주소】 충청남도 천안시 쌍용동 주공아파트 201동 402호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 박정준

【성명의 영문표기】 PARK, JEONG JOON

【주민등록번호】 700724-1002311

【우편번호】 420-020

【주소】 경기도 부천시 원미구 중동 신도시 꿈동산아파트 1906동 1903호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 정원일

【성명의 영문표기】 JUNG, WON IL

【주민등록번호】 700605-1057713

【우편번호】 330-754

【주소】 충청남도 천안시 두정동 극동늘푸른아파트 112동 2004호

【국적】 KR

【우선권주장】

【출원국명】 KR

【출원종류】 특허

【출원번호】 10-2000-0056247

【출원일자】 2000.09.25

【증명서류】 첨부

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다.

대리인

김은진 (인)

대리인

김원호 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20	면	29,000	원
【가산출원료】	1	면	1,000	원
【우선권주장료】	1	건	26,000	원
【심사청구료】	0	항	0	원
【합계】			56,000	원

【첨부서류】 1.요약서· 명세서(도면)_1통

2.우선권증명서류 및 동 번역문_1통[특허청 기제출]

【요약서】

【요약】

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법에 관한 것으로서, 이 제조 방법은 리튬 화합물과 금속 유기 용액 또는 금속 수용액을 혼합기에 투입하고; 상기 혼합기 내의 온도를 증가시켜 리튬 화합물을 금속 유기 용액 또는 금속 수용액으로 코팅하고; 얻어진 코팅 생성물을 열처리하여 리튬 화합물 표면에 금속 산화물 층을 형성하는 공정을 포함한다. 상기 제조 방법은 제조 시간을 단축시킬 수 있어 생산성을 향상시킬 수 있고, 충방전 사이클에 따른 평균 방전 전위를 증가시킬 수 있다.

【대표도】

도 1

【색인어】

금속산화물, 유성혼합기, 양극활물질, 리튬이차전지

【명세서】

【발명의 명칭】

리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법 {A METHOD OF PREPARING A POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR A LITHIUM SECONDARY BATTERY}

【도면의 간단한 설명】

- <1> 도 1은 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질 제조 공정과 종래 제조 공정을 나타낸 공정도.
- <2> 도 2는 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질 제조 공정 중 코팅 공정에서 사용되는 장치를 개략적으로 나타낸 개략도.
- <3> 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예의 방법으로 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 사이클에 따른 평균 방전 전위를 나타낸 그래프.
- <4> 도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예의 방법으로 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 사이클 수명을 나타낸 그래프.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<5> [산업상 이용 분야]

- <6> 본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 간단한 공정을 이용하는 경제적인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법에 관한 것이다.

<7>

[종래 기술]

<8>

리튬 이차 전지는 가역적으로 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 물질을 양극 및 음극으로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리될 때의 산화, 환원 반응에 의하여 전기 에너지를 생성한다.

<9>

리튬 이차 전지의 음극 활물질로는 리튬 금속을 사용하였으나, 리튬 금속을 사용할 경우 덴드라이트(dendrite)의 형성으로 인한 전지 단락에 의해 폭발 위험성이 있어서 리튬 금속 대신 비정질 탄소 또는 결정질 탄소 등의 탄소계 물질로 대체되어 가고 있다. 특히, 최근에는 탄소계 물질의 용량을 증가시키기 위하여 탄소계 물질에 보론을 첨가하여 보론 코팅된 그래파이트(BOC)를 제조하고 있다.

<10>

양극 활물질로는 칼코게나이드(chalcogenide) 화합물이 사용되고 있으며, 그 예로 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), LiMnO_2 등의 복합 금속 산화물들이 연구되고 있다. 상기 양극 활물질 중 LiMn_2O_4 , LiMnO_2 등의 Mn계 양극 활물질은 합성하기도 쉽고, 값이 비교적 싸며, 환경에 대한 오염도 적어 매력적인 물질이기는 하나, 용량이 작다는 단점을 가지고 있다. LiCoO_2 는 양호한 전기 전도도와 높은 전지 전압 그리고 우수한 전극 특성을 보이며, 현재 Sony사 등에서 상업화되어 시판되고 있는 대표적인 양극 활물질이나, 가격이 비싸다는 단점을 내포하고 있다. LiNiO_2 는 위에서 언급한 양극 활물질 중 가장 값이 싸며, 가장 높은 방전 용량의 전지 특성을 나타내고 있으나 합성하기가 어려운 단점을 안고 있다.

<11> 이 중에서 양극 활물질로는 LiCoO_2 가 주로 사용되며, 최근 Sony에서 Al_2O_3 를 약 1 내지 5 중량% 도핑한 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ 를 개발하였으며, A&TB에서는 SnO_2 를 도핑한 LiCoO_2 를 개발하였다.

<12> 최근에는 전자 기기가 소형화 및 경량화됨에 따라, 점점 고용량, 장수명 등의 전기 화학적 특성이 우수한 특성을 나타낼 수 있는 양극 활물질을 개발하기 위한 연구가 진행되고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<13> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 간단한 공정을 이용한 경제적인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

<14> 본 발명의 다른 목적은 보다 균일하게 코팅 공정을 실시할 수 있는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

<15> 본 발명의 또 다른 목적은 사이클 수명 특성이 우수하고 방전 전위가 매우 우수한 활물질을 제조할 수 있는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성】

<16> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 리튬 화합물과 금속 유기 용액 또는 금속 수용액을 혼합기에 투입하고; 상기 혼합기 내의 온도를 증가시켜 리튬 화합물을 상기 금속 유기 용액 또는 금속 수용액을 코팅하고; 얻어진 코팅 생성물을

열처리하여 리튬 화합물 표면에 금속 산화물 층을 형성하는 공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

<17> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

<18> 본 발명의 제조 방법은 리튬 화합물을 금속 유기 용액 또는 금속 수용액으로 코팅하는 공정을 종래 공정에 비해서 간단하게 실시할 수 있는 방법이다.

<19> 본 발명의 제조 방법과 종래 제조 방법의 비교를 용이하게 하기 위하여, 도 1에 나타내었다. 도 1에 나타낸 것과 같이, 종래 코팅 공정은 금속 유기 용액 또는 금속 수용액과 리튬 화합물을 혼합하여 슬러리를 제조하고(슬러리 제조 공정), 이 슬러리로부터 용액을 제거한 후(용액 제거 공정), 얻어진 슬러리를 80 내지 100 ℃에서 건조시켜 미세한 분말로 제조한 뒤(건조 공정), 열처리를 실시하는 방법을 사용하였다.

<20> 이에 대하여, 도 1에 기재한 본 발명의 제조 방법은 상기 슬러리 제조 공정과 용액 제거 건조 공정 및 건조 공정을 하나의 용기 내에서 일원화된 공정(one-shot process)으로 실시할 수 있는 방법으로 공정이 간단해짐에 따라 경제적으로 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조할 수 있다. 또한, 상기 리튬 화합물을 금속 유기 용액 또는 금속 수용액으로 종래 방법보다 더욱 균일하게 코팅할 수 있다.

<21> 본 발명에 바람직하게 사용될 수 있는 리튬 화합물의 예로는 하기 화학식 1 내지 11로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물이 있다. 이들 화합물중 리튬-코발트 칼코게나이드, 리튬-망간 칼코게나이드, 리튬-니켈 칼코게나이드 또는 리튬-니켈-망간 칼코게나이드 화합물이 본 발명에 더 바람직하게 사용될 수 있다.

- <22> [화학식 1]
- <23> $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}'_y\text{A}_2$
- <24> [화학식 2]
- <25> $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_{2-z}\text{A}_z$
- <26> [화학식 3]
- <27> $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4-z}\text{A}_z$
- <28> [화학식 4]
- <29> $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}'_y\text{A}_4$
- <30> [화학식 5]
- <31> $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}''_y\text{A}_2$
- <32> [화학식 6]
- <33> $\text{Li}_x\text{MO}_{2-z}\text{A}_z$
- <34> [화학식 7]
- <35> $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{2-z}\text{A}_z$
- <36> [화학식 8]
- <37> $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}''_z\text{A}_a$
- <38> [화학식 9]

<39> $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}''_z\text{O}_{2-a}\text{A}_a$

<40> [화학식 10]

<41> $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{M}'_z\text{A}_a$

<42> [화학식 11]

<43> $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{M}'_z\text{O}_{2-a}\text{A}_a$

<44> (상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 < a \leq 2$ 이고, M은 Ni 또는 Co이고, M'은 Al, Ni, Co, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, M''은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 원소이다.)

<45> 본 발명에서는 리튬 화합물의 코팅 용액으로 금속을 포함하는 유기 용액 또는 금속 수용액을 사용한다.

<46> 상기 코팅 용액 제조시 사용되는 금속으로는 유기 용매 또는 물에 용해되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As 또는 Zr이 있다.

<47> 코팅 용액의 제조방법은 다음과 같다. 상기 금속 유기 용액은 금속, 금속

알콕사이드, 금속염, 금속산화물 등을 유기 용매에 용해시켜 제조하거나, 이 혼합물을 환류시켜 제조할 수 있다. 상기 금속 수용액은 금속염 또는 금속산화물을 물에 용해시켜 제조하거나, 이 혼합물을 환류시켜 제조할 수 있다. 유기 용매 또는 물에 용해되는 적당한 금속의 형태는 이 분야의 통상의 지식에 의하여 선택될 수 있다. 예를 들어 보론을 포함하는 코팅 용액은 $\text{HB}(\text{OH})_2$, B_2O_3 , H_3BO_3 등을 유기 용매 또는 물에 용해시켜 제조할 수 있다.

<48> 상기 코팅 용액중 금속 유기 용액 제조시 사용가능한 유기 용매로는 메탄올, 에탄올 또는 이소프로판올과 같은 알코올, 헥산, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 에테르, 메틸렌 클로라이드, 아세톤 등이 있다.

<49> 상기 금속 유기 용액중 금속 메톡사이드, 금속 에톡사이드 또는 금속 이소프로폭사이드와 같은 금속 알콕사이드를 알코올에 용해시켜 제조한 금속 알콕사이드 용액이 본 발명에 바람직하게 사용될 수 있다. 이러한 금속 알콕사이드 용액의 예로, Si 알콕사이드 용액으로는 Aldrich사에서 시판하는 테트라에틸오르토실리케이트(tetraethylorthosilicate) 용액 또는 실리케이트를 에탄올에 용해하여 제조한 테트라에틸오르토실리케이트 용액이 있다.

<50> 상기 코팅 용액중 금속 수용액 제조시 사용될 수 있는 금속염 또는 금속 산화물의 대표적인 예로는 암모늄 바나데이트($\text{NH}_4(\text{VO}_3)$)와 같은 바나듐산염, 바나듐 옥사이드(V_2O_5) 등이 있다.

<51> 금속 유기 용액 또는 금속 수용액 제조시 첨가되는 금속, 금속 알콕사이드,

금속염, 또는 금속산화물의 양은 유기 용액 또는 수용액에 대하여 0.1 내지 50 중량%이며, 더 바람직하게는 1 내지 20 중량%이다. 상기 금속, 금속 알콕사이드, 금속염 또는 금속산화물의 농도가 0.1 중량%보다 낮으면 금속 유기 용액 또는 금속 수용액으로 리튬 화합물을 코팅하는 효과가 나타나지 않으며, 상기 금속, 금속 알콕사이드, 금속염, 또는 금속산화물의 농도가 50 중량%를 초과하면 코팅층의 두께가 너무 두꺼워져 바람직하지 않다.

<52>

우선 제1 단계 공정으로 위에서 설명된 바와 같은 방법으로 제조된 금속 유기용액 또는 금속 수용액과 리튬 화합물을 혼합기에 투입한다. 그런 다음 교반하면서, 이 혼합기의 온도를 증가시킨다. 이때 건조 속도를 증가시키기 위하여 블로잉(blowing) 가스를 주입하는 것이 바람직하다. 상기 블로잉 가스로는 CO₂나 수분이 없는 가스로서 질소 가스 또는 아르곤 가스 등의 비활성 가스가 바람직하게 사용될 수 있다. 상기 블로잉 가스 대신 진공 상태를 유지함으로써 건조 속도를 증가시킬 수 있다.

<53>

상기 혼합기로는 리튬 화합물과 금속 유기 용액 또는 금속 수용액을 잘 혼합시킬 수 있고, 온도를 증가시킬 수 있으면 되며, 특별한 제약은 없다. 또한 블로잉 가스를 주입할 수 있으며, 진공 상태를 유지할 수 있는 것이 바람직하다. 대표적인 예로는 유성 혼합기(planetary mixer)를 사용할 수 있다. 도 2에 열교환기가 부착된 유성 혼합기를 나타내었다. 도 2에 나타낸 것과 같이, 유성 혼합기 상부로 블로잉 가스인 질소 가스를 투입하고, 열교환기를 통하여 온수를 순환시킨다.

<54> 혼합기 내의 상기 금속 유기 용액 또는 금속 수용액은 상기 리튬 화합물 표면에 코팅되면서, 과량의 금속 유기 용액 또는 금속 수용액은 외부 온도 증가 및 교반에 의하여 증발되어 제거된다. 따라서, 종래 슬러리 제조 공정, 용액 제거 공정 및 건조 공정을 각각 실시할 필요없이, 하나의 혼합기에서 일원화된 공정으로 실시할 수 있다. 균일한 혼합을 위해서, 상기 리튬 화합물과 금속 유기 용액 또는 금속 수용액을 혼합기에 투입한 후, 약 10 내지 30분 동안 예비혼합(premixing)을 실시할 수도 있다.

<55> 상기 혼합기 내의 온도는 용매인 알코올 또는 물이 증발될 수 있는 온도, 바람직하게는 50 내지 100℃로 증가되는 것이 바람직하다. 온도 증가는 가온수를 혼합기 외부로 순환시켜서 이루어질 수 있으며, 혼합기를 통과하여 냉각된 가온수는 일반적으로는 열교환기를 통하여 다시 온도를 증가시켜 순환된다.

<56> 얻어진 코팅 생성물을 100 내지 1000℃에서 1 내지 20시간 동안 산화 분위기 하에서 열처리한다. 이때, 열처리 온도가 100℃보다 낮으면 표면에 산화물 층의 형성이 어렵고, 1000℃보다 높으면 Li의 증발(evaporation)에 의하여, 원하는 당량비가 얻어지지 않으며 결정 구조에 문제가 있는 활물질이 합성되어 바람직하지 않다.

<57> 상기 열처리 공정으로 금속 유기 용액 또는 금속 수용액이 금속 산화물로 변화되어, 표면에 금속 산화물 층이 형성된 리튬 화합물이 제조된다.

<58> 제조된 표면에 금속 산화물 층이 형성된 리튬 화합물을 그대로 양극 활물질로 사용할 수도 있고, 이를 분급하여 원하는 크기를 갖는 것만을 모아서 양극 활물질

질로 사용할 수도 있다.

<59> 상술한 제조 방법으로 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 금속 산화물이 종래 방법에 비하여 매우 균일하게 코팅되어 있다.

<60> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<61> (실시예 1)

<62> Al-이소프로폭사이드 분말 5g과 에탄올 95g을 혼합하고 교반하여 5 중량% 농도의 Al-이소프로폭사이드 용액을 제조하였다(용액 제조 공정).

<63> 상기 Al-이소프로폭사이드 용액에 LiCoO_2 분말 50g을 유성 혼합기에 넣은 후 약 10분간 예비혼합을 실시하였다. 이어서, 상기 유성 혼합기에 질소 기체를 주입시키면서, 열교환기를 통해 약 60°C 의 물을 순환시키고, 30분간 교반시켜 LiCoO_2 분말 표면에 Al-알콕사이드 용액이 균일하게 코팅될 수 있게 하였다(일원화된 공정(one-shot) 공정). 얻어진 미세한 분말을 열처리 용기에 담은 후, 600°C 에서 공기를 흘려넣어 열처리를 실시하였다(열처리 공정). 열처리가 완료된 분말은 분급기를 이용하여 일정한 크기를 갖는 LiCoO_2 분말만 모았다(분급 공정).

<64> (실시예 2)

<65> Al-이소프로폭사이드 분말 3g을 에탄올 97g에 첨가하고 교반하여 3 중량% 농도의 Al-이소프로폭사이드 용액을 제조하여 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1

과 동일하게 실시하였다.

(실시예 3)

Al-이소프로폭사이드 분말 1g을 에탄올 99g에 첨가하고 교반하여 1 중량% 농도의 Al-이소프로폭사이드 용액을 제조하여 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

(비교예 1)

Al-이소프로폭사이드 분말 5g을 에탄올 95g에 첨가하고 교반하여 5 중량% 농도의 Al-이소프로폭사이드 용액을 제조하였다(용액 제조 공정). 이 Al-이소프로폭사이드 용액에 Nippon Chem사의 $\text{LiCoO}_2(\text{C}-10)$ 분말 50g을 넣은 후 교반기를 사용하여 약 30분간 교반시켜 LiCoO_2 분말 표면에 Al-이소프로폭사이드 용액이 균일하게 코팅될 수 있게 하였다(슬러리 제조 공정). 이렇게 제조된 슬러리를 약 30분간 방치하여 반응에 참여하고 과량으로 남은 용액을 슬러리로부터 제거하였다(용액 제거 공정). 얻어진 슬러리를 100°C 의 건조기에서 건조시켜 미세한 분말로 제조하였다(건조 공정).

제조된 미세한 분말을 열처리 용기에 담은 후 600°C 사이에서 공기를 흘리면서 열처리를 실시하였다(열처리 공정). 열처리가 완료된 분말을 분급기를 이용하여 일정한 크기를 갖는 LiCoO_2 분말을 모았다(분급 공정).

(비교예 2)

Al-이소프로폭사이드 분말 1g을 에탄올 99g에 첨가하고 교반하여 1 중량% 농

도의 Al-이소프로폭사이드 용액을 제조하여 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하였다.

<73> (비교예 3)

<74> Al-이소프로폭사이드 분말 3g을 에탄올 97g에 첨가하고 교반하여 3 중량% 농도의 Al-이소프로폭사이드 용액을 제조하여 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하였다.

<75> 상기 실시예 1과 비교예 1의 양극 활물질을 제조하는 데 소용된 총 제조 시간을 측정한 결과 실시예 1은 2시간이 소요된 반면에, 비교예 1은 7시간이 소요되어, 실시예 1의 제조 방법이 생산성을 3배 정도 향상시킬 수 있었다.

<76> 전기화학적 특성을 알아보기 위하여, 상기 실시예 1과 비교예 1의 방법으로 제조된 양극 활물질을 이용하여 원통형 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<77> 전지를 제조하기 위해서, 먼저, 상기 실시예 1 및 비교예 2의 방법으로 제조된 각각의 양극 활물질과 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 및 슈퍼-P 카본 도전재를 N-메틸피롤리돈 용매에 첨가하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이때, 양극 활물질과 바인더 및 도전재의 혼합 중량비는 94 : 3 : 3으로 하였다. 제조된 양극 활물질 슬러리를 Al-포일 위에 캐스팅하고 건조한 후 프레싱하여 양극 극판을 제조하였다.

<78> 음극 활물질로 Petoka사의 MCF(mesocarbon fiber)와, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더를 96 : 4 중량비로 혼합하여 N-메틸 피롤리돈 용매에 첨가하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 음극 활물질 슬러리를 Cu-포일 위에 캐스팅하고

건조한 후 프레싱하여 음극 극판을 제조하였다.

<79> 상기 양극 극판과 음극 극판을 이용하여 통상의 방법으로 이론 용량이 1800mAh인 원통형 전지를 제조하였다.

<80> 제조된 전지의 충방전 사이클에 따른 평균 방전 전위를 측정하여 도 3에 나타내었으며, 사이클 수명을 측정하여 그 결과를 도 4에 나타내었다.

<81> 도 3에 나타낸 것과 같이, 실시예 1의 방법으로 제조된 양극 활물질을 이용한 전지가 충방전 사이클에 따른 평균 방전 전위가 비교예 1보다 매우 높음을 알 수 있다.

<82> 또한, 도 4에서 알 수 있듯이, 실시예 1의 양극 활물질을 이용한 전지가 비교예 1보다 사이클 수명 특성이 우수함을 알 수 있다.

<83> 도 3 및 도 4의 결과에 따라, 본 발명의 실시예의 제조 방법으로 제조된 양극 활물질은 비교예에 비해 수명 특성은 조금 향상되었지만, 평균 방전 전압의 변화 추이는 100 사이클에서 약 0.1V 정도 상승 효과를 보임에 따라 사이클 진행에 따른 전력 유지율이 뛰어난 효과를 얻을 수 있다.

<84> 이러한 결과는 실시예의 방법이 금속 알콕사이드 용액으로 LiCoO_2 를 비교예보다 균일하게 코팅할 수 있음에 따른 것으로 판단되며, 특히 평균 방전 전위의 유지 특성 결과는 전지의 내부 저항이 상대적으로 작게 유지되어 나타나는 결과라고 판단할 수 있다. 이와 같이, 실시예의 방법으로 제조된 양극 활물질 전지 내부 저항이 작게 유지될 수 있는 것은, 실시예의 방법은 용매를 증발시키면서 코팅이 이

루어짐에 따라 표면에 코팅되고 남은 Al-이소프로폭사이드 용액을 완전하게 제거할 수 있어, 남은 Al-이소프로폭사이드 용액이 단독으로 건조되어 열처리후, Al_2O_3 로 변화되어, 코팅된 $LiCoO_2$ 와 같이 극판에 포함되기 때문에, Al_2O_3 에 의한 내부 저항 증가를 방지할 수 있는 것으로 생각된다. 이에 반하여, 비교예의 방법은 과량의 Al-이소프로폭사이드 용액이 $LiCoO_2$ 와 반응하고 남게 되어, 이 남은 Al-이소프로폭사이드 용액이 Al_2O_3 로 변화되고, 이 Al_2O_3 에 의한 내부 저항이 증가되는 것으로 생각된다.

【발명의 효과】

<85> 상술한 바와 같이, 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법은 제조 시간을 단축시킬 수 있어 생산성을 향상시킬 수 있고, 충방전 사이클에 따른 평균 방전 전위를 증가시킬 수 있다.

【특허청구범위】

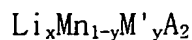
【청구항 1】

- a) 리튬 화합물과 금속 유기 용액 또는 금속 수용액을 혼합기에 투입하고;
 - b) 상기 혼합기 내의 온도를 증가시켜 리튬 화합물을 금속 유기 용액 또는 금속 수용액으로 코팅하고;
 - c) 얻어진 코팅 생성물을 열처리하여 리튬 화합물 표면에 금속 산화물 층을 형성하는
- 공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

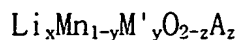
【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 리튬 화합물이 하기 화학식 1 내지 11로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

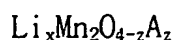
· [화학식 1]



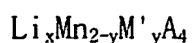
[화학식 2]



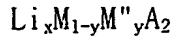
[화학식 3]



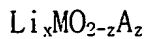
[화학식 4]



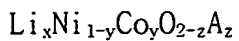
[화학식 5]



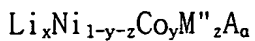
[화학식 6]



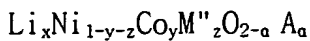
[화학식 7]



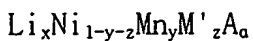
[화학식 8].



[화학식 9]



[화학식 10]



[화학식 11]



(상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 < a \leq 2$ 이고,

M은 Ni 또는 Co이고, M'은 Al, Ni, Co, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소

이고, M"은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 원소임.)

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 b)단계에서 혼합기 내에 블로잉 가스를 주입하거나 혼합기를 진공 상태로 유지하는 단계를 더 포함하는 제조 방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 혼합기의 온도가 50 내지 100℃로 유지되는 제조 방법.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 금속 유기 용액 또는 금속 수용액내의 금속, 금속 알콕사이드, 금속염 또는 금속 산화물의 농도는 0.1 내지 50 중량%인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

【청구항 6】

제5항에 있어서, 상기 금속 유기 용액 또는 금속 수용액내의 금속, 금속 알콕사이드, 금속염 또는 금속 산화물의 농도는 1 내지 20 중량%인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 금속 유기 용액 또는 금속 수용액이 Mg, Al, Co, K,

Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B, As 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

【청구항 8】

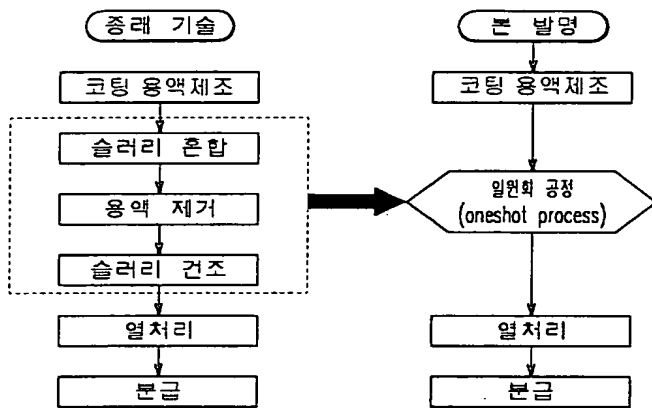
제1항에 있어서, 상기 열처리는 100 내지 1000℃에서 실시하는 것인 제조 방법.

【청구항 9】

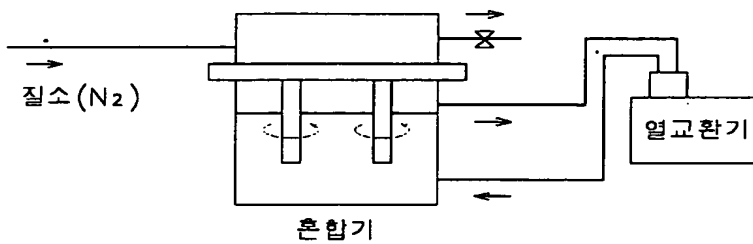
제1항에 있어서, 상기 열처리는 1 내지 20시간 동안 산화 분위기에서 실시하는 것인 제조 방법.

【도면】

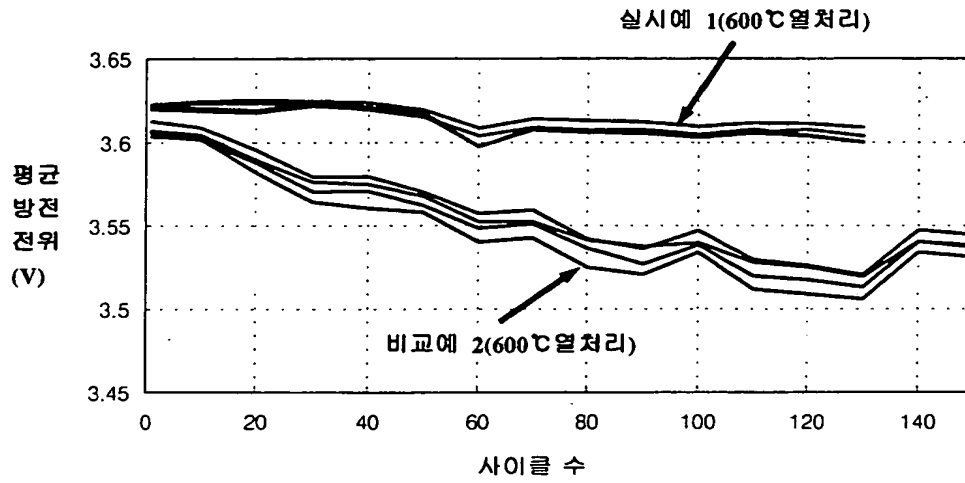
【도 1】



【도 2】



【도 3】



【도 4】

